

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-236888

(43)Date of publication of application : 22.10.1986

(51)Int.Cl.

C09K 11/61
G21K 4/00

(21)Application number : 60-078151

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1985

(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI

(54) FLUORESCENT MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a novel halogenated Cs.Rb fluorescent material doped with bivalent Eu and exhibiting intense accelerated phosphorescence by the excitation with specific electromagnetic wave.

CONSTITUTION: The objective halogenated cesium rubidium fluorescent material doped with bivalent europium and represented by the formula (X and X' are Cl, Br or I; $0 < a \leq 10.0$; $0 < x \leq 0.2$) is produced e.g. by calcining a mixture of a cesium halide, rubidium halide and a europium compound such as halide, oxide, nitrate, sulfate, etc., in a weakly reducing atmosphere at $400 \sim 1,300^\circ \text{C}$.

USE: A fluorescent material for radiation image conversion panel or radiation intensifying screen for medical radiography such as X-ray photography or industrial radiography for non-destructive inspection.

C s X - a R b X ' x x E u . a

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報(A) 昭61-236888

⑫ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)10月22日
C 09 K 11/61 7215-4H
G 21 K 4/00 8406-2G 審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 蛍光体およびその製造法

⑮ 特 願 昭60-78151

⑯ 出 願 昭60(1985)4月12日

⑰ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑱ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地

⑲ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

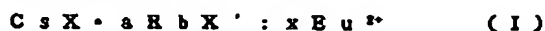
明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式(I):



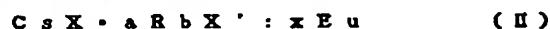
(ただし、XおよびX'はそれぞれCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0 < a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体。

2. 組成式(I)におけるaが、 $0.15 \leq a \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

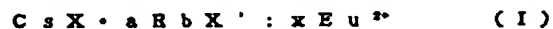
3. 組成式(I)におけるxが、 $10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

4. 化学量論的に組成式(II):



(ただし、XおよびX'はそれぞれCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてaは $0 < a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、xは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を還元性雰囲気中で400乃至1300℃の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I):



(ただし、X、X'、aおよびxの定義は前述と同じである)

で表わされる二価ユーロビウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の製造法。

5. 組成式(II)におけるaが、 $0.15 \leq a \leq 2.0$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光体の製造法。

6. 組成式(II)におけるxが、 $10^{-4} \leq x \leq$

10⁻³の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光体の製造法。

7. 蛍光体原料混合物の焼成を700乃至1000℃の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の分野】

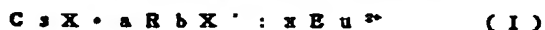
本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されているハロゲン化物系蛍光体およびその製造法に関するものである。

【発明の背景】

二価のユーロピウムで賦活したハロゲン化物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体 ($M^{II}FX:Eu^{2+}$ 、ただし M^{II} は Ba, Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、X は弗素以外のハロゲンである) がよく知られている。たとえば、特公昭51-28591号公報に開示されているよ

を目的とするものである。

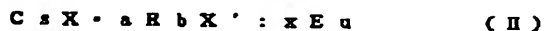
すなわち、本発明の蛍光体は、組成式 (I) :



(ただし、X および X' はそれぞれ Cl, Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a は $0 < a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体である。

また、本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の製造法は、化学量論的に組成式 (II) :



(ただし、X および X' はそれぞれ Cl, Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして a は $0 < a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合

うに、この蛍光体は X 線、電子線および紫外線などの放射線で励起すると 390 nm 付近に発光極大を有する近紫外発光 (瞬時発光) を示し、特に X 線撮影などにおいて用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として有用であることが知られている。

さらに近年になって、上記二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体は、X 線、電子線および紫外線などの放射線を照射したのち、可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は輝尽発光を示すことが見出されている。このような理由により、たとえば特開昭55-12143号公報に開示されているように、この蛍光体は、蛍光体の輝尽性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に注目されている。

【発明の要旨】

本発明は新規な二価ユーロピウム賦活ハロゲン化物系蛍光体、およびその製造法を提供すること

物を調製したのち、この混合物を真真空雰囲気中で 400 乃至 1300℃ の範囲の温度で焼成することを特徴とする。

組成式 (I) で表わされる本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体は、X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、450~900 nm の波長領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝尽発光を示す。また、組成式 (I) で表わされる本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体に、X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると、近紫外乃至青色領域に発光 (瞬時発光) を示す。

【発明の構成】

本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

1) $CsCl$ 、 $CsBr$ および CsI からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化セシ

ウム、

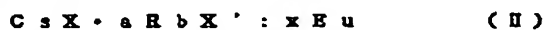
2) R b C l、R b B r および R b I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化ルビジウム、および

3) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

を用意する。

場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム (N H₄ X⁺; ただし、X⁺ は C l、B r または I である) などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記 1) のハロゲン化セシウム、2) のハロゲン化ルビジウムおよび 3) のユーロピウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式 (II) :



(ただし、X および X' はそれぞれ C l、B r および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; そして a は $0 < a \leq 10.0$

溶液の状態で混合し、この溶液を加熱下 (好ましくは $50 \sim 200^\circ C$) で、減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得られた乾燥物に上記 3) の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記 ii) の方法の変法として、上記 1)、2) および 3) の蛍光体原料を溶液の状態で混合し、この溶液を乾燥する方法を利用してもよい。

上記 i) および ii) のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V 型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルフボ、石英ルフボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は $400 \sim 1300^\circ C$ の範囲が適当であり、好ましくは $700 \sim 1000^\circ C$ の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には

の範囲の数値であり、x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、ハロゲン化セシウム (C s X) とハロゲン化ルビジウム (R b X') における X と X' は、同一でもよいし、あるいは互いに異なってもよい。また、輝度発光輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式 (II) における C s X と R b X' との割合を変わす a 値は $0.15 \leq a \leq 2.0$ の範囲にあるのが好ましく、同じく輝度発光輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式 (II) におけるユーロピウムの賦活量を変わす x 値は $10^{-3} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調製は、

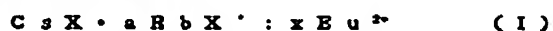
i) 上記 1)、2) および 3) の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、あるいは、

ii) まず、上記 1) および 2) の蛍光体原料を

$0.5 \sim 6$ 時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性の雰囲気を利用する。一般に上記 3) の蛍光体原料として、ユーロピウムの価数が三価のユーロピウム化合物が用いられるが、その場合に焼成過程において、上記弱還元性の雰囲気によって三価のユーロピウムは二価のユーロピウムに還元される。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体は、組成式 (I) :



(ただし、X および X' はそれぞれ C l、B r および I からなる群より選ばれる少なくとも一種

のハロゲンであり；そして a は $0 < a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

で表わされるものである。

本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体は、 X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、 $450 \sim 900$ nmの可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外乃至青色領域に輝光（発光のピーク波長： 370 nm付近）を示す。

第1図および第2図は、それぞれ本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の一例である $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の輝光励起スペクトルおよび輝光スペクトルを示すものである。

第1図から、 $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体は、放射線照射後 $450 \sim 900$ nmの波長領域の電磁波で励起すると輝光を示し、特に $600 \sim 750$ nmの波長領域の電磁波で励起するとき高輝度の輝光を示すことが明らかで

第3図は、本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを例示するものであり、第3図において曲線1および2はそれぞれ、

1: $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の発光スペクトル

2: $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の励起スペクトル

である。第3図から、本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体は、紫外線励起下において近紫外乃至青色領域に瞬時発光を示し、その発光スペクトルのピーク波長は上記輝光発光におけるピーク波長と同様に 370 nm付近にあることがわかる。

以上、 $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の場合を例にとり、本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを説明したが、本発明のその他

ある。また第2図から、 $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体は近紫外乃至青色領域に輝光を示し、その輝光スペクトルのピークは約 370 nm付近であることがわかる。従って、この蛍光体を $600 \sim 750$ nmの波長領域の電磁波で励起した場合には、輝光と励起光とを分離することが容易であり、かつその輝光は高輝度となる。

以上、 $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の場合を例にとり、本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の輝光励起スペクトルおよび輝光スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝光励起スペクトルおよび輝光スペクトルは上記 $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体とほぼ同様である。

また、本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体は、 X 線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると近紫外乃至青色領域に発光（瞬時発光）を示す。

の蛍光体についてもその瞬時発光スペクトルおよび励起スペクトルは、上記 $CsCl \cdot RbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体の瞬時発光スペクトルおよび励起スペクトルとほぼ同様であることが確認されている。また、本発明の蛍光体の X 線および電子線励起の場合の瞬時発光スペクトルは、第3図に示される紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルとほぼ同様であることも確認されている。更に、第2図と第3図の曲線1との比較から明らかのように、本発明の二価ユーロピウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の輝光スペクトルと瞬時発光スペクトルとはほぼ同じである。

第4図は、 $CsCl \cdot aRbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体における a 値と輝光強度〔 80 K V pの X 線を照射した後、He-Neレーザー光（ 632.8 nm）で励起した時の輝光強度〕との関係を示すグラフである。第4図から明らかのように、 a 値が $0 < a \leq 10.0$ の範囲にある本発明の $CsCl \cdot aRbBr:0.001Eu^{2+}$ 蛍光体のうちでも、 a 値が $0.15 \leq a \leq 2.0$ の範囲

にある蛍光体はより高輝度の輝光を示す。

また、 $\text{CsCl} \cdot \text{RbBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体以外の本発明の蛍光体についても、 λ 値と輝光強度との関係は第4図と同じような傾向にあることが確認されている。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて使用される輝光性蛍光体利用の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、また同じく医療診断および物質の非破壊検査を目的とする放射線写真法に用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として、非常に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

[実施例1]

塩化セシウム (CsCl) 168.36g、臭化ルビジウム (RbBr) 165.47g、および臭化ユーロピウム (EuBr_3) 0.392g

こと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の $\text{CsCl} \cdot \text{RbI} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を得た。

次に、実施例1で得られた蛍光体を炭素線で励起した時の発光スペクトルおよびその励起スペクトルを測定した。得られた結果を第3図に示す。

第3図において、曲線1および2はそれぞれ、

1: $\text{CsCl} \cdot \text{RbBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光

体の発光スペクトル

2: $\text{CsCl} \cdot \text{RbBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光

体の励起スペクトル

を示す。

また、実施例1~3で得られた各蛍光体をX線で励起した時の瞬時発光の輝度を測定した。その結果を第1表に示す。

以下余白

を蒸留水 (H_2O) 800ml に添加し、混合して水溶液とした。この水溶液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルフボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900℃の温度で2時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、粉末状の $\text{CsCl} \cdot \text{RbBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を得た。

[実施例2]

実施例1において、塩化セシウムの代りに臭化セシウム (CsBr) 212.90g を用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の $\text{CsBr} \cdot \text{RbBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体を得た。

[実施例3]

実施例1において、臭化ルビジウムの代りに沃化ルビジウム (RbI) 212.37g を用いる

第1表

相対発光輝度	
実施例1	100
実施例2	80
実施例3	65

さらに、実施例1で得られた蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザ光 (波長632.8nm) で励起したときの輝光スペクトル、およびその輝光のピーク波長 (約370nm) における輝光励起スペクトルを測定した。得られた結果を第1図と第2図に示す。

第1図は、 $\text{CsCl} \cdot \text{RbBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝光励起スペクトルを示す。

第2図は、 $\text{CsCl} \cdot \text{RbBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体の輝光スペクトルを示す。

また、実施例1~3で得られた各蛍光体に管電

圧80KVのX線を照射した後、632.8nmの光で励起した時の輝度発光の輝度を測定した。その結果を第2表に示す。

第2表

相対輝度発光輝度	
実施例1	100
実施例2	70
実施例3	30

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロビウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の一例であるCsCl・RbBr:0.001Eu²⁺蛍光体の輝度発光スペクトルである。

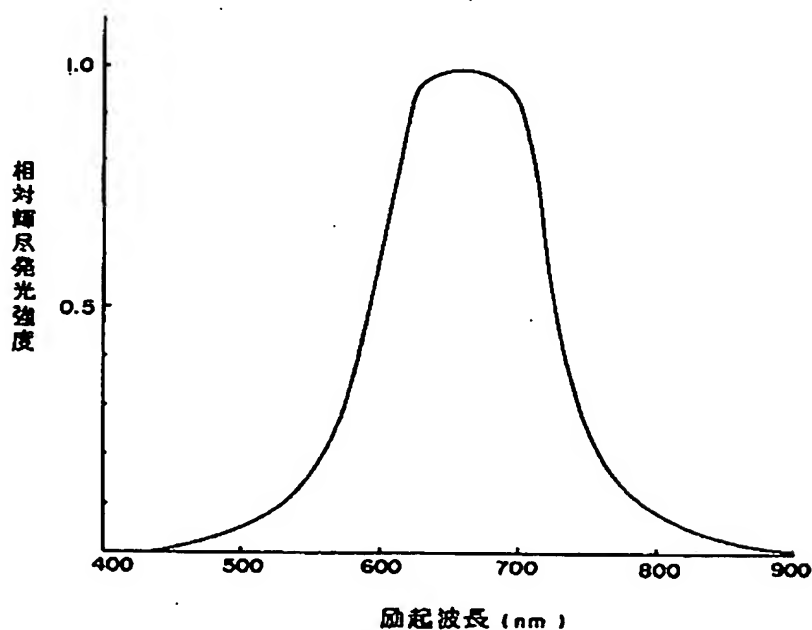
第2図は、本発明の二価ユーロビウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の一例であるCsCl・RbBr:0.001Eu²⁺蛍光体の輝度発光スペクトルである。

第3図は、本発明の二価ユーロビウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の具体例であるCsCl・RbBr:0.001Eu²⁺蛍光体の紫外線励起下における瞬時発光スペクトル(曲線1)およびその励起スペクトル(曲線2)である。

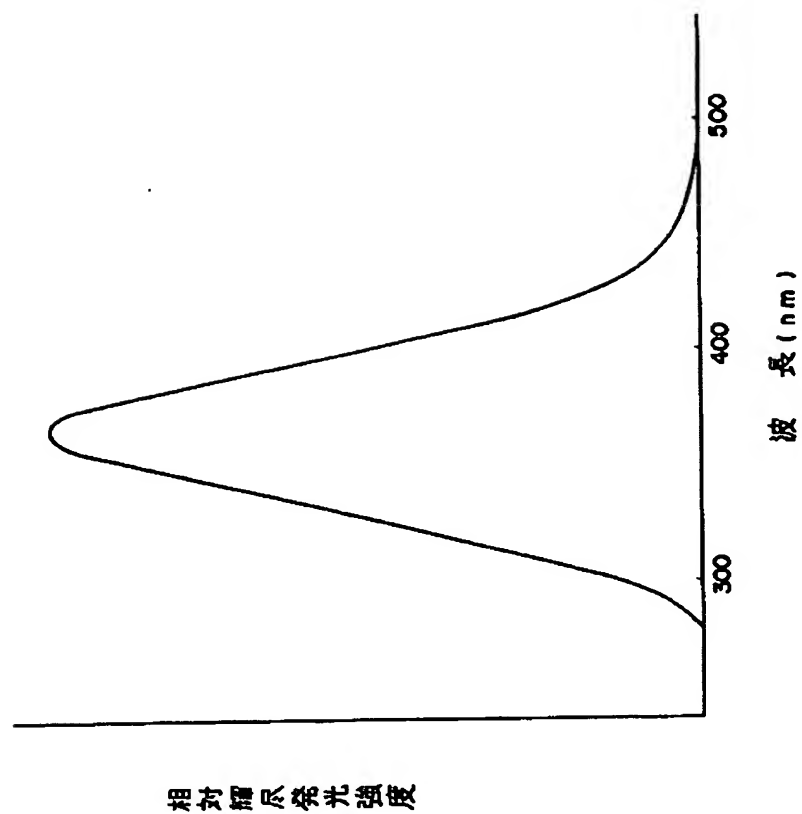
第4図は、本発明の二価ユーロビウム賦活ハロゲン化セシウム・ルビジウム蛍光体の具体例であるCsCl・RbBr:0.001Eu²⁺蛍光体における α 値と輝度発光強度との関係を示すグラフである。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社
代理人 弁理士 柳 川 憲 男

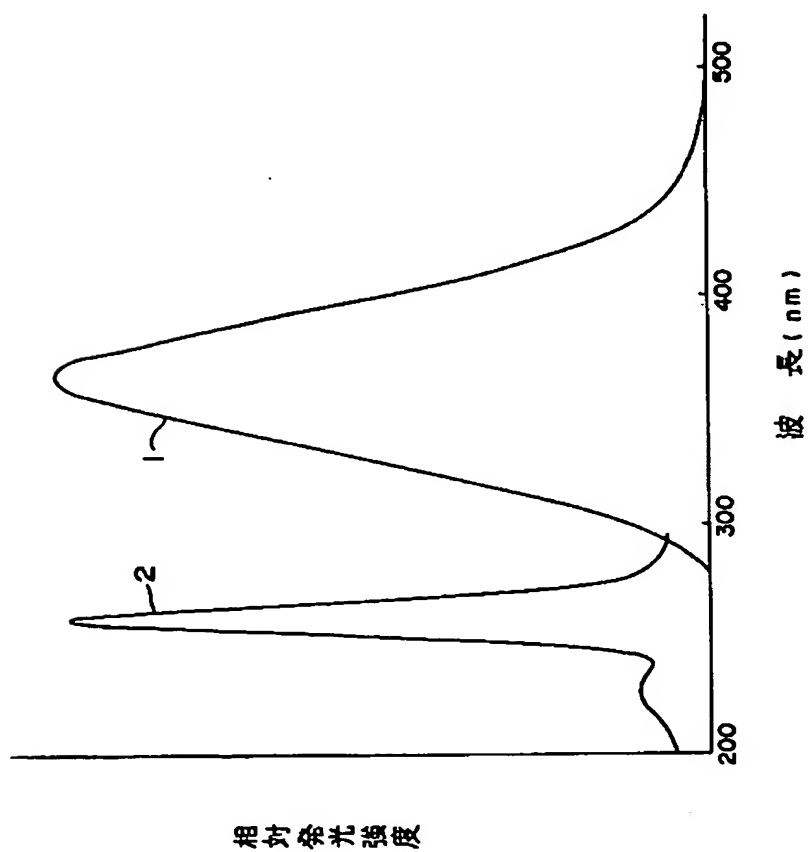
第1図



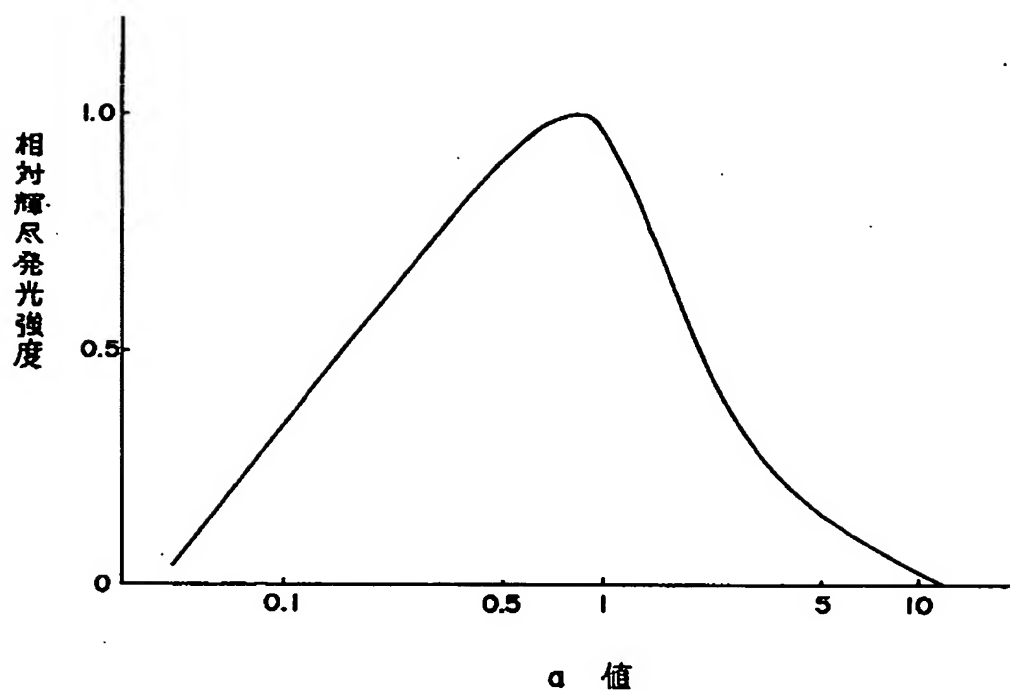
第 2 図



第 3 図



第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.